Über

Pentosanbestimmungen.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilian-Universität zu München

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Unger

aus Wesel.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0084

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen, die Pentosen, finden sich als solche nicht fertig gebildet in der Natur, sondern als Anhydrid in den verschiedensten Naturprodukten, hauptsächlich in den Gummiarten. Es ist das Verdienst von *Tollens*,[1]) auf die Wichtigkeit dieser Körper aufmerksam zu machen und ihr chemisches Verhalten zu studiren. Er fand, dass dieselben beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Salzsäure Furfurol liefern und suchte, auf dieser Thatsache fussend, die Körper quantitativ zu bestimmen. In diesem Bestreben ist man auf die verschiedensten Methoden gekommen. Zuerst bestimmte man das bei der Destillation entstehende Furfurol mit Ammoniak, indem man das durch Einwirkung der beiden Körper entstehende Furfuramid zur Wägung brachte.[2]) Doch die Umständlichkeit der Bildung und die Zersetzbarkeit dieses Körpers durch Säuren liessen bald das Bedürfnis nach einer neuen Methode laut werden und *Tollens* und *Flint*[3]) benutzten zu diesem Zweck das Phenylhydrazin. Doch auch die Abscheidung des Phenyl-

[1]) Landwirtsch. Versuchsst. 39, 425 ff.
[2]) Annal. 249, 227.
[3]) Landwirtsch. Versuchsst. 42, 381.

furfurazid machte bedeutende Schwierigkeiten, besonders der leichten Zersetzbarkeit des Körpers wegen, man liess schliesslich auch diese Methode fallen und wandte sich dem Phloroglucin als Fällungsmittel zu. Zuerst wurde die Methode von *Councler*[1]) ausgearbeitet und ist dann weiterhin von *Tollens* und *Krüger*,[2]) *Welbel* und *Zeisel*[3]) *Stift* und *Komers*[4]) weiter untersucht und ausgebaut und ist schliesslich abschliessend von Direktor *Kröber*[5]) behandelt worden; hierbei sind genaue Grenzzahlen tür die in Betracht kommenden Werte festgelegt worden. Es ist dadurch die Methode zu einem gewissen Abschluss gekommen und man arbeitete ungefähr folgendermassen:

Die zu untersuchenden Körper werden mit 12% Salzsäure in einem 300 ccm fassenden Kolben, der sich in einem Metallbad befindet, bei einer Temperatur von 150—160° destillirt und die übergehende Salzsäure wird in bestimmten Zeitabständen mit je 30 ccm immer wieder ersetzt. Es werden auf diese Weise 400 ccm abdestillirt, das Destillat wird mit der notwendigen Menge Phloroglucin versetzt und 18 Stunden stehen gelassen. In dieser Zeit hat sich das Condensationsprodukt zu Boden gesetzt und vollkommen ausgeschieden und wird nun im Goochtiegel abfiltrirt, 4 Stunden getrocknet und gewogen. Aus seiner Menge schloss man nun auf Furfurol und Pentosen resp.

---

[1]) Chemikerzcit 18, 966. (1894).

[2]) Zeitschr. f. angen. Chemie 1896 43.

[3]) Zeitschr. f. angen. Chemie 1895 283.

[4]) Oster. Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie und Landwirtsch. 1897. Heft 4.

[5]) Journal f. Landwirtsch. 48, 357.

Pentosane, die hierzu nötigen Zahlen experimentell aus Niederschlagsmengen mit reinem Furfurol bestimmt habend.

Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, mit Benützung dieser Methode verschiedene Materialien auf ihren Pentosangehalt zu untersuchen, um eventuell aus den gewonnenen Zahlen auf die Güte und Reinheit dieser Produkte Schlüsse ziehen zu können. Im Verlauf dieser Arbeit wurden wir nun auf Körper aufmerksam, die sich neben Furfurol mit Salzsäure bilden und die auch mit Phloroglucin gefällt werden. Auch *Tollens* hat schon in Gemeinschaft mit *Günther*,[1]) mit *Vidtsoe*[2]) und *Oshima*[3]) das Vorhandensein derartiger Körper konstatirt, doch erst *Fraps*[4]) hat den Versuch gemacht, eine Trennung dieser Körper, die er Furaloïde nannte, von Furfurol herbeizuführen. Er suchte dies dadurch zu bewerkstelligen, dass er das Destillat von den pentosenhaltigen Körpern nochmals destillirte und aus den Differenzen der Phlorogluridmengen, die er aus der nur einmal und aus der zweimal destillirten Flüssigkeit bekam, auf die vorhandene Furaloïdmenge schloss. Er nahm dabei an, dass sich die Furaloïdkörper bei nochmaliger Destillation derart zersetzen, dass sie nicht mehr auf Phloroglucin reagiren. Er giebt aber schon selbst zu, dass es nicht ratsam sei, vor der Hand die Körper getrennt zu bestimmen, ehe man dieselben nicht näher identifizirt hätte. In wieweit diese Überlegungen zu rechtfertigen sind, werde

---

[1]) Annal. d. Chemie 271, 91.
[2]) Ber. d. Chem. Ges. 33, 143.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 34, 1425.
[4]) Amer. Chem. Soc. 25, (291) (1901).

ich im Laufe der Arbeit noch dartun. Neben diesen störend wirkenden Körpern lag noch ein weiterer Anlass, der Zusammensetzung des Phloroglucinniederschlages näher zu treten, darin, dass die Angaben über die Bildung des Körpers und über die sich dabei abspielenden Vorgänge sehr geteilt sind, und dass es von Wichtigkeit zu sein schien, sich mit dem Niederschlag selbst einmal näher zu befassen. *Councler*[1]) fand bei der Analyse des Körpers, den er mit reinem Furfurol hergestellt hatte, einen Kohlenstoffgehalt von 62,85—63,29 p. Ct. C. *Welbel* und *Zeisel*[2]) finden 62,4—62,54 p. Ct. Kohlenstoff und nach der von Direktor *Kröber*[3]) aufgestellten Formel, die durch den Zusammentritt von je einem Molekül Furfurol und Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu Stande kommt, sollen sogar 70,97% Kohlenstoff gefunden werden. Letzterer hat allerdings die Verbindung nie analysirt, sondern hat die Formel nach der Quantität des Reaktionsproduktes aufgestellt.

Schon aus diesen Angaben geht hervor, wie wenig konstant der Niederschlag zusammengesetzt ist, selbst wenn man mit reinem Furfurol arbeitet. Um wieviel mehr muss dies der Fall sein, wenn man die eingangs bemerkten Verhältnisse in Betracht zieht, dass bei der Destillation von Pentosen oder pentosenhaltigen Körpern mit Salzsäure kein einheitliches Produkt entsteht.

Um nun zu konstatiren, wie weit sich die Körper gleichen, stellte ich das Phloroglucid aus verschiedenen

---

[1]) Chem. Leitung 18, 966. (1894).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 283.
[3]) Journal f. Landwirtsch. 48, 337.

Materialien her und unterwarf dasselbe der Elementaranalyse. Ich ging in der von *Tollens* angegebenen und der anfänglich beschriebenen Weise vor und destillirte die Substanzen mit 12% Salzsäure, genau die Bedingungen einhaltend, die in der Kröber'schen Arbeit zusammengefasst sind. Nebenbei sei noch bemerkt, dass ich mich nur in den seltensten Fällen mit 400 ccm Destillationsflüssigkeit begnügen konnte, wie dies *Kröber* vorschreibt. Es liess sich vielmehr immer noch Furfurol nachweisen und die Reaktion auf dasselbe mit Anilinacetat verschwand erst bei einer Destillationsflüssigkeit von 400—600 ccm.

Die furfurolhaltige Flüssigkeit wurde also im Überschuss mit reinstem Phloroglucin versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, nachdem kein Furfurol mehr in der überstehenden Flüssigkeit nachzuweisen war, und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gab. Sodann wurde bei 105° getrocknet und das Produkt der Analyse unterworfen.

Als Ausgangsmaterialien benutzte ich folgende Körper:

1. Reines Furfurol, welches vor dem Versuch einer Fraktionirung unterworfen war.
2. Reine Arabinose.
3. Schleim aus Leinsamen, der nach den Untersuchungen von Rothenfusser bedeutende Mengen Pentosen enthält.
4. Fichtenholzspähne.
5. Ein Gemisch aus schwarzen und weissen Pfeffer.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Phloroglucid aus.	Prozente Kohlenstoff		Prozente Wasserstoff		Im Mittel	
					% Kohlenst.	% Wasserst.
1. Furfurol	64,4	64,17	3,85	4,09	64,28	3,98
2. Arabinose	61,73	61,40	4,33	4,58	61,57	4,45
3. Schleim	62,83	63,13	4,74	4,57	62,98	4,65
4. Holz	62,18	62,15	4,34	4,5	62,16	4,42
5. Pfeffer	60,62	60,27	4,63	4,45	60,45	4,54

Diese Werte beweisen sofort die Ungleichartigkeit der Zusammensetzung der verschiedenen Niederschläge.

Der erste Wert für das Phloroglucid aus Furfurol lässt darauf schliessen, dass die eigentliche Reaktion nach folgende Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_6O_3 + C_5H_4O_2 = C_{11}H_8O_4 + H_2O.$$

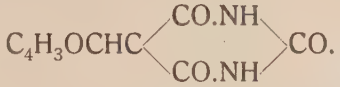
$C_{11}H_8O_4$ Berechnet C 64,70 H 3,95
Gefunden C 64,28 H 3,98.

Ob nun diese Verbindung nur bei den relativ grossen Mengen, wie ich sie im vorliegenden Falle, in Arbeit genommen habe, entsteht, habe ich nicht zu beweisen gesucht, da dies nicht in den Rahmen der Arbeit passt. Sicher scheint allerdings durch die Untersuchungen von *Kröber* zu sein, dass bei kleinen Mengen bis zu 0,15 Furfurol der Quantität des Niederschlags nach obige Verbindung kaum entsteht.

Es liegt wohl klar auf der Hand, dass diese Verschiedenheit der Zusammensetzung der Niederschläge natürlich auch eine bedeutende Fehlerquelle birgt, wenn man aus den erhaltenen Werten quantitativ auf Pentosen schliessen will. Es hat sich auch

gezeigt, dass die auf diese Weise erhaltenen Werte zu hoch sind.

Es musste also nach einer Methode gesucht werden, die diese Fehlerquellen ausschliesst oder doch auf ein Mindestmass reduzirt. Da nun eine Reinigung des Phloroglucids nicht möglich war, so musste nach einem Körper gesucht werden, der sich für die Bestimmung des Furfurols eignen könnte. In dieser Hinsicht schien mir das von *Konrad* und *Reinbach*[1]) zuerst dargestellte Condensationsprodukt zwischen Furfurol und Barbitursäure sehr geeignet:



Dasselbe stellt ein gelbes, gegen Lösungsmittel äusserst widerstandsfähiges, amorphes Pulver dar, das sich auch in 12% Salzsäure nur sehr wenig löst. Beim Lösen von Furfurol in 12% Salzsäure entstand die Verbindung auf Zusatz von Barbitursäure ebenso, als wie im Wasser, wenn auch etwas langsamer; sie stellte sich auch durch die Analyse als das gleiche Produkt heraus:

$C_9H_8N_2O_5$ Ber. N 13,63% Gef. N 13,75%.

Unter welchen Bedingungen wird die Abscheidung des Condensationsproduktes quantitativ?.

Zur Entscheidung dieser Frage stellte ich folgende Versuche an: Um zu konstatiren, welche Zeitdauer der Niederschlag zur Bildung notwendig hat, löste ich 0,06402 Furfurol in 500 ccm 12% Salzsäure und

[1]) Chem. Ber. 34, 1. 1339, (1901).

liess drei derartige Versuche verschiedene Zeiträume stehen. Den ersten Ansatz filtrirte ich nach 18 stündigen, den zweiten nach 24 stündigem, und den dritten nach 30 stündigen Stehen ab. Das Furfurol hatte ich vor seiner Verwendung wiederholt fraktionirt und in kleinen Portionen in zugeschmolzenen Röhren vor Licht geschützt aufbewahrt, um eine Zersetzung möglichst hintenanzuhalten. Das Filtriren unternahm ich in einem Goochtiegel, doch empfiehlt es sich hierbei, besonders wenn es sich um grössere Niederschlagsmengen handelt, letztere ab und zu fest saugen zu lassen und so ein Springen der Niederschläge hervorzurufen, wodurch das Auswaschen bedeutend erleichtert wird. Ferner ist darauf zu achten, dass man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit möglichst ohne denselben in den Tiegel bringt, um so ein vorzeitiges langsames Laufen der filtrirenden Flüssigkeit hintenan zu halten. Zum Auswaschen der Niederschläge verwendte ich immer 200 ccm Wasser, eine genügende Menge, um dieselben von der Salzsäure zu befreien. Die der Flüssigkeit zuzusetzende Barbitursäure setzte ich anfangs in wässriger Lösung zu, doch zeigten sich beim Bezug der Säure von *E. Merk* in Darmstadt bedeutende Nachteile. Dieses Präparat löste sich nicht mehr klar in Salzsäure, obwohl es dies in Wasser that, liess aber beim Zusatz von Säure zur wässrigen Lösung diese Verunreinigung fallen. Eine selbst dargestellte Säure zeigte dieses Verhalten nicht und so kam es, dass die Werte erhalten mit eigener und mit Merk'sche Säure anfänglich nicht unter einen Hut zu bringen waren, was erst gelang, nachdem die Barbitursäure in einer Auflösung

in 12% Salzsäure zugesetzt wurde. Auch einen zweiten Vorteil bietet dies Zusetzen in salzsaurer Lösung: Während mit Wasser gelöste Säure, besonders in etwas concentrirteren Lösungen, eine flockige Ausscheidung des Condensationsproduktes hervorruft, ist der Niederschlag in salzsaurer Lösung gefällt, feinpulvrig und lässt sich tadellos filtriren. In einer Lösung von 2 g auf 100 ccm 12% Salzsäure bleibt die Barbitursäure gut gelöst, und es hat sich als praktisch bewährt, eine derartige Lösung für die Bestimmungen vorrätig zu halten.

Weiterhin ist es von Wichtigkeit, die Flüssigkeit ab und zu nach dem Zusatz der Barbitursäure umzurühren und so die Bildung des Niederschlags zu begünstigen.

Das Trocknen des Niederschlags geschah bei 105° und war nach vierstündigen Stehen immer gewichtkonstant. Hielt ich also obige Bedingungen ein, so erhielt ich aus den angewandten 0,06402 g Furfurol:

Nach 18 Stunden 0,0968 g Furfurolbarbitursäure.

„	24	„	0,1178 g	„	Diff. 0,021.
„	30	„	0,1204 g	„	Diff. 0,0026.

Es hat sich also in den letzten 6 Stunden nur noch eine kleine Vermehrung des Niederschlags stattgefunden. Bei diesem Versuch benutzte ich zur Fällung 0,2 g Barbitursäure. Um nun die Wirkung eines vermehrten Zusatzes von Barbitursäure zu studieren, setzte ich abermals mit der gleichen Menge Furfurol eine Fällung an, aber nun mit 0,3 g Barbitursäure, also ca das 5fache des vorhandenen Furfurols.

Einen Versuch liess ich 24 Stunden stehen, den zweiten 4×24 Stunden:

Nach 24 Stunden 0,1332 g Niederschlag theoretisch 0,1374 Diff. 4,2 mg.

Nach 4×24 Stunden 0,1334 g Niederschlag theoretisch 0,1374 Diff. 4,0 mg.

Es ist also aus diesen Resultat erwiesen, dass nach 24 Stunden die Fällung vollendet ist.

Es fragt sich nun, ob durch weiter erhöhten Zusatz von Barbitursäure noch ein günstgeres Resultat zu erreichen ist, was folgender Versuch im negativen Sinne beweist: 0,06402 g Furfurol geben mit 0,5 g Barbitursäure nach 24stündigem Stehen 0,1334 g Niederschlag, also genau so viel als mit 0,3 g Barbitursäure.

Es ist also vollkommen genügend, wenn man der zu fällenden Flüssigkeit das 6fache von Furfurol an Barbitursäure zusetzt und das Ganze 24 Stunden stehen lässt.

Um nun den Lösungscoeffizienten für die Verbindung in 12% HCl festzustellen, machte ich Fällungen in den verschiedensten Concentrationen und suchte aus den erhaltenen Differenzen einen Mittelwert zu gewinnen. Ich erhielt folgende Resultate:

Angewandte Menge Furfurol	ccm 12% Salzsäure	Erhaltene Menge Furfurolbarbitursäure	Berechnete Menge Furfurolbarbitursäure	Differenz berechnet auf 100 ccm Säure.
0,0642	500	0,1321	0,1378	1,2 mg
—	500	0,1313	0,1378	1,3 „
—	400	0,1340	0,1378	1,0 „
—	500	0,1332	0,1378	0,9 „
—	500	0,1334	0,1378	0,9 „
—	„	0,1334	0,1378	0,9 „
—	500	0,1330	0,1378	1,0 „
0,03966	500	0,0811	0,0851	0,8 „
0,07932	„	0,1654	0,1702	1,0 „
0,10274	400	0,2156	0,2206	1,2 „
—	300	0,2172	0,2206	1,1 „
0,15311	400	0,3248	0,3309	0,8 „
—	300	0,3268	0,3309	1,3 „
0,10274	200	0,2186	0,2206	1,1 „
„	500	0,2160	0,2206	0,9 „
0,11132	300	0,2341	0,2390	1,5 „
„	500	0,2315	0,2390	1,5 „
„	300	0,2344	0,2390	1,5 „
„	500	0,2324	0,2390	1,3 „
			Im Mittel	1,22 mg

Es beträgt sonach der Lösungscoeffizient für 100 ccm 12% Salzsäure 1,22 mg.

Das Waschwasser braucht nicht berücksichtigt zu werden, da seine Menge ja immer gleich bleibt. Wir haben einen Lösungscoeffizienten für 100 ccm angenommen im Gegensatz zu den Gepflogenheiten in der Arbeit von Kröber[1]), der in allen Fällen von 400 ccm Destillationsflüssigkeit ausgeht. Ich glaube

[1]) Journal d. Landwirtsch. 48. S. 365.

jedoch das Vorgehen *Kröbers* nicht für ganz geeignet erklären zu dürfen, da die Zersetzlichkeit der Pentosen resp. Pentosane eine sehr verschiedene ist und für die einen Körper schon bei 300 ccm Destillationsflüssigkeit, für andere erst bei 500 ccm beendet ist. Es ist also nicht angängig, immer 400 ccm abzudestiliren, sondern die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis keine Reaktion auf Furfurol mehr wahrnehmbar ist und dann erst kann das Destilliren unterbrochen werden. Die erhaltenen Kubikcentimeter mit dem Lösungscoeffizienten multiplizirt und mit 100 dividirt, ergeben den zum erhaltenen Resultat notwendigen Zuschlag, der in Rechnung zu ziehen ist. Zum Beispiel:

0,2 g Xylose ergaben bei 400 ccm Destillat 0,2417 g Furfurolbarbitursäure. In dem 400 ccm sind in Lösung gegangen $\frac{400 \times 1{,}22}{100} = 4{,}90$ mg. Diese Menge ist dem erhaltenen Resultat zu Berechnung des in Wirklichkeit vorhanden gewesenen Furfurolniederschlages zuzuzählen, sodass also 0,2466 g in Rechnung zu ziehen sind.

Zur bequemen Berechnung der Furfurolprozente haben wir den Faktor aus Furfurol und Barbitursäure berechnet; $f = \frac{96{,}03}{206{,}13} = 0{,}4659 = \lg\ 66827$. Die Prozente Furfurol sind demnach gleich $\lg f + \lg N + (1 - \lg S)$. N = Niederschlag S = angewandte Substanz. Nachdem also auf die Weise Grenzzahlen gewonnen waren, entstand als erste Aufgabe, erst einmal die reinem Pentosen der Destillation mit Salzsäure zu unterwerfen und die so erhaltenen Werte

mit denen der Phloroglucinmethode zu vergleichen. Hierzu nahm ich die von *Kröber*[1]) festgelegten Werte und erhielt folgende Resultate:

0,1 Arabinose lieferte 0,1013 g Furfurolbarbitursäure.
0,1038 g „ „
0,1026 g „ „
0,1002 g „ „
Im Mittel = 0,1010 g „ „
= 47,2% Furfurol.

Aus dem Phloroglurcinniederschlag wurden ebenfalls 47,2% Furfurol berechnet.

0,2 g Arabinose lieferte 0,2054 g Furfurolbarbitursäure
0,2052 g „ „
Im Mittel = 0,2053 g „ „
= 47,56% Furfurol.

Nach der Phloroglucinmethode wurden 47,1% Furfurol gefunden.

0,1 Xylose lieferte 0,1223 g Furfurolbarbitursäure
0,1234 g „ „
Im Mittel = 0,1228 g „ „
= 57,21% Furfurol.

Nach der Phloroglucinmethode wurden 56,7% Furfurol gefunden.

0,2 g Xylose lieferten 0,2469 g Furfurolbarbitursäure
0,2465 g „ „
Im Mittel = 0,2467 g „ „
= 57,5% Furfurol.

Nach der Phloroglucinmethode wurden 56,85% Furfurol gefunden.

[1]) Journal f. Landwirtsch. 48. 357.

Die verwendeten Zucker wurden von mir nochmals vor dem Versuch durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und fanden als vollkommen weisse, krystallinische Pulver Verwendung.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die beiden Methoden für reine Substanzen fast gleiche Resultate geben, was ja auch wohl nach der Lage der Dinge zu erwarten war.

Nun entstand aber die Frage, auf welche Weise geht die Zersetzung der Pentosen vor sich und ist es möglich, irgend einen theoretisch zu berechnenden Wert zu finden?

Tollens nimmt an, dass die Zersetzung nach folgendem Schema vor sich geht:

$$C_5H_{10}O_5 - 3\,H_2O = C_5H_4O_2$$

Demnach müssten 64% Furfurol entstehen, auch sollten die Werte für Xylose und Arabinose vollkommen gleich sein. Nun haben schon *Conrad* und *Guthzeit* gezeigt,[1]) dass bei dieser Zersetzung Aceton, Essigsäure und Ameisensäure entstehen, allerdings nur in sehr geringen Mengen. Da man diese Körper als Oxydationsprodukte des Furfurols auffassen kann, so suchte ich eine Versuchsanordnung zu schaffen, welche die eventuell oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschliessen sollte. Um dies zu erreichen, erhitzte ich die Substanzen in Druckflaschen bei einer 100° mit 12% und mit 25% Salzsäure. Es wurde auch hierbei Furfurol gebildet, jedoch trat nach einiger Zeit eine Schwärzung der Flüssigkeit ein und zwar in verschiedenen Zeiträumen, je nach der

[1]) Ber. der Chem. Gesellsch. 18. 2906. (1885).

Art der erhitzten Substanzen und der Concentration der Säuren. Je concentrirter die angewendte Säure war, um so schneller und intensiver wurde die Schwärzung, Arabinose wiederstand länger als Xylose. Bestimmte ich nun nach dem Erhitzen auf bekannte Weise durch Destilliren mit 12% Salzsäure des Furfurol, so erhielt ich folgende interessante Resultate: 0,11132 g Furfurol wurde mit 100 ccm 12% HCl $4^1{}_2$ Stunde erhitzt und destillirt. Das Destillat ergab 0,1424 g Furfurolbarbitursäure = 59,6%. Es entspricht dies einer Abnahme von 9% p. Stunde.

0,2 g Xylose mit 12% HCl wurde 2 Stunden erhitzt. Es resultirte 0,2319 g Niederschlag, 54,02% Furfurol entsprechend und einer Abnahme von 1,74% p. Stunde.

0,1 g Arabinose wurden mit 12% HCl 4 Stunden erhitzt. Es wurden 0,0938 g Furfurolbarbitursäure gefunden entsprechend 43,7% Furfurol. Es entspricht also einer Abnahme von 1,1% p. Stunde.

0,2 g Xylose wurde mit 25% HCl erhitzt und zegitc schon nach einer Stunde starke Schwärzungen, so dass der Versuch unterbrochen wurde. Die Furfurolbestimmung ergab 0,2276 g Niederschlag = 53% Furfurol, eine Abnahme von 40% p. Stunde.

Es ist also das Furfurol durch das Erhitzen mit Salzsäure zersetzlich und je länger eine Substanz zur Spaltung braucht, resp. je länger sie mit der Säure in Berührung ist, um so geringere Ausbeuten an Furfurol wird man bekommen. Dies bestätigt sich durch die Xylose, die sich viel schneller mit Salz-

säure umsetzt, als die Arabinose, daher auch einen höheren Wert an Furfurol liefert; ferner durch folgenden Versuch: Ich destillirte verschiedene Mengen einer Salzsäurefurfurollösung unter den bei der Methode angegebenen Vorschriften ab und erhielt folgende Resultate:

50 ccm einer Lösung $^{1,1132}/_{1000}$ = 0,1168 g
Niederschlag = 97,74% Furfurol

100 ccm einer Lösung $^{1,1132}/_{1000}$ = 0,2293 g
Niederschlag = 93,77% Furfurol.

Es ist also mit der Menge des vorhandenen Furfurols die Ausbeute an demselben geschwunden.

Demnach ist es auch nicht richtig, aus den Werten, welche man bei der Destillation pentosanhaltiger Körper an Furfurol findet, direkt auf Pentosen resp. Pentosane zu schliessen und Zahlen für diese Körper anzugeben. Ich halte es vielmehr für zweckentspechend, anzugeben, wieviel Prozente Furfurol irgend eine Substanz bei der Destillation mit 12% Salzsäure liefert. Sind die Körper gleichartig, so geben sie unter gleichen Bedingungen auch in Mischungen dieselben Resultate:

Arabinose und Xylose zu gleichen Teilen gemischt ergaben

0,2 g = 0,2233 Furfurolbarbitursäure =
0,1 g Arabinose 0,1013 g
+ 0,1 g Xylose 0,1228 g
= 0,2231 g Furfurolbarbitursäure,

die durch Destillation der einzelnen Substanzen gefunden wurde.

Wie stellt sich nun die Barbitursäuremethode im Vergleich mit der Phloroglucinmethode in Bezug auf unreine Substanzen, insbesondere auf Pentosen in Mischungen mit Hexosen, Disacchariden und Polysacchariden?

Bei der Destillation verschiedenster Materialien machte ich die Beobachtung, dass die Destillate von Substanzen, die sehr zuckerreich waren, d. h. Hexosen und deren Anhydride enthielten, eigentümliche Färbungen der Flüssigkeit und des Niederschlags hervorriefen, was auf störenden Nebenwirkung dieser Substanzen schliessen liess. Ich studierte erst das Verhalten reiner Hexosen bei der Destillation mit 12% Salzsäure und kam zu der Ansicht, dass entgegen der bestehenden Meinung, nach welcher auch sie Furfurol liefern sollten, dieselben letzteres nicht lieferten. Ich destillierte 5 g Rohrzucker, Stärke, Cellulose nach bekannter Methode mit 12% HCl. und erhielt allerdings eine Rotfärbung des Destillates mit Anilinacetat, was an und für sich auf Furfurol schliessen lässt. Doch schon die Farbe unterschied sich von der mit reinen Furfurol angestellten Reaktion durch einen Stich ins Violette; suchte ich dann ferner das Furfurol mit Barbitursäure zu fällen und zu bestimmen, so erhielt ich keinen Niederschlag, sondern die Flüssigkeit färbte sich nur dunkelgelb. Phloroglucin lässt dagegen Niederschläge entstehen; die auf Furfurol umgerechnet, folgende Werte ergaben:

5 g Rohrzucker = 0,0764 Phloroglucid
= 0,0424 Furfurol = 0,84%

5 g Stärke = 0,1412 Phloroglucid
= 0.0759 Furfurol = 1,52%

5 g Cellulose = 0,0546 Phloroglucid
Furfurol = 0,6%

Aber auch physikalisch unterschieden sich diese Phorogluciniederschläge von denen mit reinem Furfurol hergestellten besonders der von der Stärke. Sie waren in Wasser verhältnissmässig leichter löslich und sahen auch mehr grau als schwarz aus.

Wie nun schon erwähnt, suchte *Fraps* diese störenden Körper dadurch zu beseitigen, dass er das Destillat nochmals destillirte. Er erhielt allerdings niedrigere Werte, doch sind dieselben nicht durch das Zugrundegehen der Furaloide, wie er diese Körper nannte, zustande gekommen, sondern wie ich oben schon nachwies, aus der Zersetzung des Furfurols.

Nachdem also die oben angeführten Substanzen für die Barbitursäuremethode keine Fehlerquellen ergaben, galt es ihr Verhalten in Mischungen mit Pentosen zu studieren. Ich destillirte also 0,1 g Xylose mit 0,5 g Stärke und erhielt 0,1268 g Niederschlag = 59,07% Furfurol, während reine Xylose nur 57,2% Furfurol geliefert hatte. Diese Zunahme steigerte sich noch, wenn ich mehr Stärke anwendte. So gaben:

0,1 Xylose + 1,0 Stärke 0,1438 g Furfurolbarbitursäure = 66,9% Furfurol

0,1 Xylose + 1,5 Stärke 0,1510 g Furfurolbarbitursäure = 70,35% Furfurol.

Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge unterscheiden sich auch im Aussehen von dem mit

den reinen Zuckern erhaltenen; sie zeigten eine schmutzig gelbe, bis grüne Farbe, während die reine Verbindung hellgelb aussieht. Es entstand nun die Frage, auf welche Weise sich diese störenden Einflüsse entfernen lassen? Den Niederschlag zu reinigen, in der Annahme, dass die Beimengungen in Wasser löslich seien, ging nicht an, da der Niederschlag vollkommen homogen war und einen augenscheinlich höheren Lösungscoïffizienten besass, als die reine Verbindung. Ich musste also annehmen, dass das Furfurol schon als solches verändert wurde und eine Verbesserung nur durch Beseitigung seiner störenden Einflüsse vor der Destillation zu erreichen war. —

Mir war nun die Aufgabe gestellt den Pfeffer, die Früchte von Piper album und Piper nigrum, auf den Gehalt an Pentosen zu uutersuchen, ebenso die Schaalen, um aus den eventuell gewonnenen Zahlen auf einen Zusatz von Pfefferschaalen zum Pfefferpulver schliessen zu können. Es sind in dieser Hinsicht schon einmal Versuche von *Hilger* und *Bauer*[1]) gemacht worden, doch fand damals die Phenylhydrazinmethode Anwendung, die sich nur sehr schwer wegen ihrer Umständlichkeit einbürgerte und auch keine genauen Resultate geliefert hat. Doch soviel konnte man aus den erhaltenen Werten entnehmen, dass ein bedeutender Unterschied zwischen dem Gehalt der Pfefferfrucht und der Pfefferschaalen an Pentosen bestand.

Für meine Untersuchungen wandte ich nun folgende Sorten an:

---

[1]) Forschungsberichte III. 1896. 113.

1. Schwarzer Tellichery Pfeffer
2. „ Lampong „
3. „ Singapore „
4. „ Malabar „
5. Weisser Singapore Pfeffer
6. „ Penang „

} Diese Sorten wurden selbst gemahlen.

7. Schwarzer Pfeffer Nr. 3 als Pulver bezogen.
8. Weisser Pfeffer aus der Pfefferfabrikation von *Lenel* Mannheim.
9. Schwarzer Pfeffer aus der Weisspfefferfabrikation.
10. Pfefferschaalen.

Die verschiedenen Sorten wurden mir gütigst von *Gebr. Lenel* in Mannheim zur Verfügung gestellt.

Bevor ich dieselben der Destillation mit Salzsäure unterwarf, entfernte ich durch Extraktion mittelst Alkohol und Äther Harze und ätherisches Öl. Icherhielt folgende Ausbeuten:

1. 25 g Schwarzer Tellichery Pfeffer = 21,5 g extrahirtes Pulver 14% Verlust
2. 25 g Schwarzer Lampong Pfeffer = 21,7 g extrahirtes Pulver 13,2% Verlust
3. 25 g Schwarzer Singapore Pfeffer = 21,3 g extrahirtes Pulver 14,8% Verlust
4. 25 g Schwarzer Malaber Pfeffer = 21 g extrahirtes Pulver 16 % Verlust
5. 25 g Weisser Singapore Pfeffer = 21,8 g extrahirtes Pulver 12,8% Verlust
6. 25 g Weisser Penang Pfeffer = 20,8 g extrahirtes Pulver 16,8% Verlust
7. 25 g Schwarzer Pfeffer No. III = 22 g extrahirtes Pulver 12 % Verlust

8. 25 g Weisser Pfeffer aus der Pfefferfabrikation v. *Lenel* = 20,3 g extrahirtes Pulver 18,8% Verlust

9. 25 g Schwarzer Pfeffer aus d. Abfällen d. Weisspfefferfabrikation = 20,5 g extrahirtes Pulver 18 % Verlust

10. 25 g Pfefferschalen = 21,7 g extrahirtes Pulver 12,8% Verlust.

Die durch Alkohol und Äther erhaltenen Extrakte gaben, wie zu erwarten war, kein Furfurol bei der Destillation mit 12% Salzsäure. Da die Differenzen der Gewichte der verschiedenen Pfeffersorten nicht sehr bedeutend sind, so habe ich die im folgenden angegebenen Furfurolzahlen nicht auf die ursprüngliche Substanz bezogen, sondern auf dieselbe nach der Behandlung mit Alkohol und Äther.

Bei einem Versuch nun, die so präparirten Pfeffer direkt zur Analyse zu verwenden, kamen nun wieder die Fehler zum Vorschein, die durch das Vorhandensein von Hexosen veranlasst werden. Es enthält bekanntlich der Pfeffer bedeutende Mengen Stärke, die dem Furfurolniederschlag die missliche grünlichgelbe Färbung gab, die auf eine Verunreinigung desselben schliessen liess.

Die herbei erhaltenen Zahlen seien zum Vergleich mit den später erhaltenen Werten hier angegeben.

Schwarzer Malabar Pfeffer

Angew. 2,5 g

Furfurolbarbitursäure 0,2226 g = 4,15% Furfurol
0,2323 g = 4,3 % „
0,2267 g = 4,2 % „

Schwarzer Lampong Pfeffer

Angew. 1,5 g

Furfurolbarbitursäure 0,1313 g = 4,08% Furfurol

Schwarzer Tellichery Pfeffer

Angew. 1,5 g

Furfurolbarbitursäure 0,1760 g = 5,47% Furfurol

0,1646 g = 5,1 % „

Pfefferschalen

Angew. 1,0 g

Furfurolbarbitursäure 0,1897 g = 8,63% Furfurol

0,1972 g = 9,18% „

Die teilweise vorhandenen bedeutenden Differenzen sind auf den Umstand zurückzuführen, dass die Pfefferpulver nicht staubfein, sondern nur grob gepulvert waren, wie sie im Handel vorkommen und dass bei der Probeentnahme natürlich einmal mehr und einmal weniger Stärke resp. Schaalen zur Wägung kamen.

Diese mehr oder weniger starker Färbung der Niederschläge verschwand nun vollkommen, wenn man den Pfeffer zuvor mit Wasser auskochte und so die Stärke in Lösung brachte. Der Niederschlag war auch rein, was folgende Analyse ergab:

Angew. Subst. 0,2011 g Ber. N 13,63% Gef. N 13,96%.

Das wässrige Extrakt war pentosenfrei, denn es gab nach der Destillation mit Salzsäure keinen Furfurolniederschlag. Es waren also durch diese Behandlung keine Pentosen in Lösung gegangen.

Jedoch für die Praxis konnte dieses Verfahren kaum Anwendung finden, denn durch den Stärkegehalt tritt beim Kochen Verkleisterung ein, wodurch ein Filtriren der Flüssigkeit fast unmöglich wird, was

für ein schnelles und glattes Arbeiten ungeheuer misslich ist. Ich habe das Ausziehen mit Wasser nur durch vorsichtiges Dekantiren bewerkstelligt, was immerhin einige Tage in Anspruch nahm. Nun zeigt die Stärke die Eigenschaft, in stark verdünnter Salzsäure heiss löslich zu sein uud sich beim Erkalten als solche wieder auszuscheiden, vorausgesetzt natürlich, dass die Erwärmung nicht zu lange dauert. Man erhält auf diese Weise Flüssigkeiten, die sich filtriren lassen und die Stärke bedeutend besser lösen, als Wasser allein.

Doch wie verhalten sich die Anhydride der Pentosen gegen eine solche Behandlung?

Zur Beantwortung dieser Frage erwärmte ich 4 g mit Wasser extrahirten Pfeffer eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit 250 g 1% Salzsäure, filtrirte ab und destillirte nach dem Abdampfen das Extrakt mit 12 prozentiger Salzsäure. Es entstand ein Niederschlag, der 0,9% Furfurol entsprach, jedoch eine grünliche Farbe besass und so auf eine bedeutende Verunreinigung schliessen liess. In der That waren auch nicht annähernd die dem Furfurol entsprechenden Pentosen in Lösung gegangen, was aus folgenden Werten hervorgeht:

Malabar Pfeffer wurde mit Wasser extrahirt.
Angew. 9,8 g = 6,6 g Restprodukt.

1,5 g von diesem Restprodukt ergaben 0,1392 g Furfurolbarbitursäure, was auf das harzfreie Pulver umgerechnet 3,3% Furfurol entsprach.

4 g das mit Wasser behandelten Pulvers, mit 1% Salzsäure erwärmt, gaben 1,65 g extrahirtes Material.

1 g hiervon lieferte 0,1615 g Furfurolbarbitursäure = 3,17% Furfurol auf die ursprüngliche Substanz berechnet.

Es waren also in Wirklichkeit 0,16% Furfurol verschwunden durch das Behandeln mit 1% Salzsäure, während das Extrakt 0,9% Furfurol lieferte. Es sind demnach 0,75% Verunreinigung durch die geringere Mengen Pentosen gefällt worden, die durch 1 prozentige Salzsäure in Lösung gegangen sind. Der Furfurolgehalt in dem nur mit Alkohol und Äther ausgezogenem Pfeffer betrug scheinbar 4,25%. Nimmt man an, dass der Wert an Furfurol von dem mit Wasser ausgezogenem Pfeffer der richtige ist, so beträgt das Plus 0,92%, ein Fehler, gegen den der durch das Ausziehen mit 1 prozentiger Salzsäure entstehende absolut nicht in Betracht kommt.

Um fernerhin zu beweisen, dass nur wenig pentosanhaltige Substanz durch die 1% Salzsäure gelöst wird, machte ich folgenden Versuch:

5 g Schwarzen Pfeffer extrahirte ich einmal mit 125 g Salzsäure, und zum andern Mal mit 250 g.

5 g Pfeffer mit 125 g HCl behandelt = 2,45 g extrahirtes Pulver:

Je 1 g zur Furfurolbestimmung verwandt ergaben:
0,1831 g Niederschlag = 4,18% Furfurol
0,1817 g „ = 4,15% „
Mittel = 4,17%.

Das Extrakt lieferte 0,0596 g Niederschlag = 0,55% Furfurol.

5 g Pfeffer mit 250 g HCl behandelt = 2,47 g extrahirtes Pulver.

Je 1 g zur Furfurolbestimmung angewandt, ergaben:
0,1717 g Niederschlag = 3,95% Furfurol
0,1756 g „ = 4,04% „
Mittel = 3,99%.

Das Extrakt lieferte 0,0786 g Niederschlag = 0,73% Furfurol.

Es entfallen also auf 125 g 1% Salzsäure 0,16% Furfurol, wenn man, wie es oben geschah, das Pulver mit der Säure einmal aufkochen lässt und schnell filtrirt.

Ein weiterer Vorteil liegt bei dieser Arbeitsmethode darin, dass man relativ grosse Substanzmengen in Arbeit nimmt und so einen besseren Durchschnittswert bekommt.

Ich richtete nun mein Arbeitsverfahren folgendermassen ein:

Eine bestimmte Menge Pfefferpulver kochte ich mit der 25 fachen Menge 1% Salzsäure auf und filtrirte durch eine tarirte Nutsche schnell an der Saugpumpe ab. Nachdem ich noch mit etwas heissem Wasser, Alkohol und Äther das vollständig auf das Filter gebrachte Pulver gewaschen hatte, trocknete ich bei 105°, wog nach dem Erkalten die Nutsche mit Pulver bestimmte so aus der Differenz das Restprodukt. Letzteres verrieb ich fein und verwandte es so zur Destillation mit der 12% Salzsäure.

Die auf diese Weise gefundenen Werte sind: folgende:

1. Schwarzer Tellichery Pfeffer
Angew. 10 g = 3,6 g extrahirtes Pulver (mit 1%

Salzsäure). Furfurolbestimmung. Angew. je 1 g.
0,1657 g Furfurolniederschlag = 2,78% Furfurol
0,1721 g „ = 2,82% „
Mittel = 2,83%.

2. Schwarzer Singapore Pfeffer
Angew. 10 g = 2,9 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,1501 g Furfurolbarbitursäure = 2,03% Furfurol
0,1500 g „ = 2,04% „
Mittel = 2,035%.

3. Schwarzer Malabar Pfeffer
Angew. 9,8 g = 4 g HCl extrahirtes Material.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,1651 g Furfurolbarbitursäure = 3,17% Furfurol.

4. Schwarzer Pfeffer No. III
Angew. 10 g = 3,6 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,1559 g Niederschlag = 2,61 g
0,1549 g „ = 2,60 g
Mittel = 2,6%.

5. Weisser Pfeffer Singapore
Angew. 10 g = 2,06 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,0939 g Niederschlag = 0,9% Furfurol.

6. Weisser Penang Pfeffer
Angew. 10 g = 2,29 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,0648 g Niederschlag = 0,69% Furfurol.

7. Schwarzer Pfeffer aus d. Abfällen d. Weisspfefferfabrikation.
Angew. 5 g = 2,45 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.

0,1831 g Niederschlag = 4,18% Furfurol
0,1817 g „ = 4,15% „
Mittel = 4,17%.

8. Weisser Pfeffer aus der Pfefferfabrikation v. Leuel
Angew. 10 g = 3,52 extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,1196 Furfurolbarbitursäure = 1,96% Furfurol.

9. Pfefferschalen
Angew. 3,0 g = 2,5 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
0,2192 g Furfurolbarbitursäure = 8,5% Furfurol.

10. Weisser Penang Pfeffer mit 10% Schalen gemengt.
a) Angew. 5 g = 1,65 g extrahirtes Pulver
b) Angew. 5 g = 1,47 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 1,0.
a) 0,1158 g Niederschlag = 1,78% Furfurol
b) 0,1132 g Niederschlag = 1,55% Furfurol.

11. Weisser Singapore mit 20% Schalen
Angew. 5 g = 1,62 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmung. Angew. 0,5.
0,0628 g Niederschlag = 1,9% Furfurol.

12. Weisser Pfeffer aus d. Pfefferfabrikation v. Lenel mit 20% Schalen
Angew. 5 g = 2 g extrahirtes Pulver.
Furfurolbestimmnng. Angew. 1,0.
0,1718 g Niederschlag = 3,2% Furfurol.

Im Durchschnitt sind die Furfurolzahlen:

Schwarzer Pfeffer	2,66%	nach der Extraktion mit Alkohol und Äther.
Weisser Pfeffer	0,8 %	
Pfefferschalen	8,5 %.	

Findet eine Beimischung von 10% Schalen statt, so erhöht sich die Furfurolzahl um 1%, bei 20% Schalen um 1,23%.

Es lässt sich aus den gewonnenen Zahlen konstatiren:

1. Liegt weisser oder schwarzer Pfeffes vor.

2. Ist der weisse Pfeffer durch Mahlen der weissen Pfefferfrucht erzeugt oder durch Schälen von schwarzen Pfeffer, im letzteren Falle liegt die Furfurolzahl bedeutend höher, wie aus Analyse 8 zu ersehen ist.

3. Ist das Pulver des schwarzen Pfeffers durch Mahlen der Pfefferfrucht oder aus den Abfällen der Weisspfefferfabrikation entstanden.

Doch ist man kaum im Stande, Fall 2 und 3 von einem Zusatz von 10—20% Schalen zum weissen resp. schwarzen Pfeffer zu unterscheiden.

Nachdem sich beim Pfeffer ein bedeutender Unterschied im Pentosangehalt zwichen Früchten und Schalen gezeigt hatte und auf diese Weise eine Wertbestimmung möglich ist, suchte ich auf Cacao das gleiche Verfahren anzuwenden. Auch bei der Prüfung des Cacao auf Beimengung von Samenschalen ist man bis jetzt nur auf die mikroskopische Prüfung angewiesen gewesen. In dieser Beziehung sind jedoch durch den Maschinenbetrieb bedeutende Schwierigkeiten erwachsen, da das Pulvern des Cacaos und auch der Schalen derartig gründlich ausgeführt wurde, dass ein mikrospische Definition kaum noch möglich ist. — Fernerhin hat man versucht, die verschiedenen spezifischen Gewichte der einzelnen Samenbestandteile sich in dieser Frage zu Nutzen zu machen und

durch Schlämmen mit Wasser eine Trennung von Endosperm und Samenschale herbeizuführen. Es braucht wohl kaum auf das Ungenaue und jeder wissenschaftliche Grundlage Entbehrende dieser Prüfung hingewiesen zu werden. — Dass es in der That eine Berechtigung hat, die Furfurolzahl bei der Bewertung des Cacao in Betracht zu ziehen, werde ich durch die folgenden Resultate darzulegen suchen. Das zu den Versuchen notwendige Material wurde mir von der Firma Gebr. Stollwerk, Köln, gütigst zur Verfügung gestellt, für deren liebenwürdiges Entgegenkommen ich hierdurch meinen Dank abstatte.

Zuerst suchte ich in gleicher Weise vorzugehen, wie beim Pfeffer, und behandelte demzufolge auch den Cacao mit 1% Salzsäure und bestimmte im Extrakt und im Rohprodukt den Furfurolgehalt resp. die Pentosen. Hier zeigte sich ein bedeutender Unterschied zwischen den Pentosanen des Pfeffers und des Cacaos. Während die Pentosen des Pfeffers beim Behandeln mit 1% Salzsäure nur wenig gelöst werden, ist bei den Pentosen des Cacaos das Umgekehrte der Fall, was folgende Zahlen veranschaulichen:

10 g Cacao Handelssorte 1 ℳ = 1,80 Mk. wurden mit 250 g 1% Salzsäure nach Art des Pfeffers ausgekocht. Restprodukt = 5,1 g. 1 g des letzteren lieferten bei der Destillation mit 12% Salzsäure 0,0181 g Furfurolbarbitursäure = 0,43% Furfurol.

Das eingedampfte Extrakt lieferte 0,2481 g Niederschlag = 1,16% Furfurol.

Zwei Drittel der Pentosane des Cacaos sind also schon durch die 1% Salzsäure in Lösung gegangen.

Es müssen folglich auch die im Cacao enthaltenen Pentosen anderer Natur fein, als wie die Pfefferpentosane.

Da der Cacao nun aber nicht sehr stärkereich ist, so ist der bei der Destillation entstehende Fehler nicht so bedeutend, dass man ihn gut vernachlässigen kann. Die entstehende Niederschläge von Furfurolbarbitursäure sind auch schön gelb, was auch die Belanglosigkeit der Stärke beweist.

Ferner ist es nicht notwendig, eine Entfettung des Cacao mit Petroläther vorzunehmen, was eine sehr mühsame Arbeit ist und infolgedessen sich nicht für die Praxis eignet.

Obige Cacaosorte liefert vor den Entfetten 1,59% Furfurol, nach dem Entfetten 1,46% Furfurol auf die ursprüngliche Substanz berechnet; die Differenz beträgt 0,13% und ist wohl kaum auf einen schädigenden Einfluss des Fettes, als vielmehr auf Verluste, die naturgemäss bei den Entfetten mit Petroläther enstanden sind, zurückzuführen. Man kann demnach die Furfurolzahl direkt durch Destillation der sogenannten entfetteten Cacaopulver des Handels bestimmen und zwar verwendet man praktischer Weise immer 2 g Substanz, bei welcher Menge man Niederschlagsmengen bekommt, die ein leichtes und schnelles Filtriren zulassen.

Um nun den Pentosangehalt der Cacaobohnen, wie sie in den Handel kommen, festzustellen, entfettete ich erst die sorgfältig mit der Hand geschälten Bohnen in der Weise, dass ich erst die Bohnen grob zerstiess und zwei Tage mit Petroläther behandelte, und dann

erst, nachdem so der Hauptbestandteil des Fettes entfernt war, in einer Mühle zu feinem Pulver verrieb und nun in Soxlethapparat vollständig vom Fett befreite. Ich behandelte auf diese Weise folgende drei Sorten:

Puerto Cabello Cacao.
Trinidad „
St. Thome. „

Die vollkommen entfetteten Cacaopulver unterwarf ich sodann der Destillation mit 12% Salzsäure und bestimmte auf diese Weise das Furfurol. Es resultirten folgende Werte:

Puerto Cabello	Angew. 2 g = 0,0912 g	
	Niederschlag = 2,12%	Furfurol
Trinidad	Angew. 2 g = 0,0866 g	
	Niederschlag = 2,01%	Furfurol
St. Thome	Angew. 2 g = 0,0863 g	
	Niederschlag = 2,01%	Furfurol

Aus den Zahlen geht hervor, dass die Furfurolzahl nur geringen Schwankungen unterworfen ist und dass sich sehr wohl eine Grenzzahl feststellen lassen kann.

Die Schalen des Trinidad Cacao lieferten vor der Entfettung
1 g = 0,0981 g Furfurolbarbiturs. = 4,57% Furfurol
nach der Entfettung
1 g = 0,1070 g Furfurolbarbiturs. = 4,98% Furfurol
1 g = 0,1060 g Furfurolbarbiturs. = 4,94% Furfurol.

Es enthalten demnach die Schalen das anderthalbfache an Pentosanen wie die Samen; dieser Unterschied wird noch bedeutender bei den nicht oder nur

teilweise entfetteten Cacaopulvern, die ca. 20% Fett enthalten, während die Schalen nur ca. 6% Fett haben.

Da nun das Schälen der Cacaobohnen zur Fabrikation des entölten Cacaopulvers auf maschinellen Wege bewerkstelligt wird, so kommen natürlich auch geringe Prozentsätze Schalen in das Cacaopulver hinein. Um Vergleichszahlen mit den Cacaospulvern des Handels zu bekommen entfettete ich verschiedene Sorten vollständig mit Petroläther und machte dann eine Furfurolbestimmung. Folgende Sorten wandte ich an:

Stollwerks Adler Cacao
„ Rhenania Cacao
„ Consum Cacao
„ Puder Cacao I.

Die erhaltenen Furfurolzahlen sind folgende:

Adler Cacao: Angew. 2 g = 0,0956 g
Niederschlag = 2,22% Furfurol
Rhenania Cacao: Angew. 2 g = 0,0953 g
Niederschlag = 2,22% Furfurol
Consum Cacao: Angew. 2 g = 0,0950 g
Niederschlag = 2,21% Furfurol
Puder Cacao: Angew. 2 g = 0,0967 g
Niederschlag = 2,25% Furfurol.

Es folgt hieraus, dass die Furfurolzahl den reinen Materialien gegenüber nur um ein kleines gestiegen ist und demnach auch beim Schälen mit der Maschine die Schalen fast vollständig entfernt werden.

Nimmt man nun die Handelssorten, ohne vorherige Entfettung, so bekommt man naturgemäss sehr viel verschiedenere Zahlen, dem Fettgehalt der Cacaopulver entsprechend.

Die Furfurolzahlen der Handelssorten, direkt bestimmt, sind folgende:

Adler Cacao: Angew. 2 g = 0;0577 g
Niederschlag = 1,34% Furfurol

Rhenania Cacao: Angew. 2 g = 0,064 g
Niederschlag = 1,49% Furfurol

Consum Cacao: Angew. 2 g = 0,0733 g
Niederschlag = 1,70% Furfurol

Puder Cacao: Angew. 2 g = 0,0687 g
Niederschlag = 1,60% Furfurol.

Fand eine Zumischung von Schalen statt, so resultirten folgende Zahlen:

Puder Cacao I. mit 10% Schalen:
Ang. 2,0 = 0,0848 g Niederschlag = 1,98% Furfurol.

Puder Cacao I. mit 20% Schalen.
Angew. 2,0 = 0,0912 g Niederschlag = 2,13 Furfurol.

1.6 war die anfängliche Furfurolzahl, demnach hat eine Erhöhung bei 10% Schalen 0,38 und 20% Schalen 0,53 stattgefunden. Es ist dieses Plus zwar nicht bedeutend, doch bei der Gleichheit der Zahlen für die verschiedenen Sorten bedeutend genug, um aus ihm auf einen Schalenzusatz schliessen zu können.

Zum Vergleich wurde nun noch die Phloroglucinmethode benutzt, es stellte sich auch hier wieder eine Erhöhung der Werte ein, wie das nach den Eingangs erwähnten Thatsachen wohl zu erwarten war.

Adler Cacao 2 g = 0,0630 g Phloroglucid = 1,75% Furfurol (1,34% mit Barbitursäure gefund.)

Puder Cacao 2 g = 0,696 g Phloroglucid = 1,93% Furfurol (1,60% mit Barbitursäure gefund.)

Bei der Bewertung des Kakaos nach der Furfurolzahl sind folgende Momente zu berücksichtigen:

Ist die Furfurolzahl nicht grösser als 1,8 und der Fettgehalt des Cakaos der allgemein übliche, so ist an denselben in Bezug auf Schalenzusatz kein Anstand zu nehmen.

Steigt jedoch die Furfurolzahl und eventuell auch die Fettzahl, so ist eine Entfettung des Cacaos und nachherige Bestimmung der Furfurolzahl vorzunehmen. Für guten Cacao darf die Fufurolzahl nach der Entfettung nicht höher liegen als 2,3.

Zusammenfassung.

Durch die vorliegende Arbeit ist dargethan:

1. Dass die Bestimmung von Furfurol mittelst Phloroglucin bedeutende Ungenauigkeiten aufweist, das Hexosen nach der Destillation mit 12% Salzsäure mit Phloroglucin Fällungen geben, die nicht von Furfurol kommen.

2. Dass die Barbitursäure in den Destillaten der Hexosen diese Fällungen nicht giebt.

3. Dass beim Vorhandensein von Hexosen neben Pentosen, wenn erstere bedeutend überwiegen, eine Trennung dieser beiden Zucker resp. deren Anhydriden vorgenommen werden muss, wie dies beim Pfeffer durchgeführt worden ist, da auch der Furfurolniederschlag der Barbitursäure in diesem Falle eine unzulässige Vermehrung zeigt, die sich schon in seiner Farbe erkennen lässt.

4. Dass es möglich ist, aus der Furfurolzahl des Pfeffers auf einen unzulässigen Zusatz von Pfefferschalen zu dessen Pulver zu schliessen.

5. Dass dasselbe, wie unter vier gesagt ist, auch für Cacao gilt.

6. Dass die Anhydride der Pentosane in den verschiedenen Pflanzen bedeutende Verschiedenheiten aufweisen und Trennungsmethoden von Hexosen- und Pentosenanhydriden ganz individuell ausgearbeitet werden müssen.

7. Dass die Zersetzung der Pentosane in Folge dessen auch nicht immer nach demselben Schema verläuft und man daher auch nicht aus der Furfurolzahl immer gleichwertig auf den Gehalt an Pentosanen schliessen darf.

München
Laboratorium f. angew. Chemie
der kgl. Universität.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. *A. Hilger*, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Arbeit jederzeit entgegenbrachte, sowie Herrn Dr. phil. *R. Jaeger* für dessen liebenswürdige Unterstützung bei meinen Untersuchungen, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Unger, wurde am 19. Dezember 1877 in Wesel geboren als Sohn des verstorbenen Bahnmeisters Wilhelm Unger. Ich besuchte das Gymnasium zu Nordhausen und trat am 1. April 1894 in Würzburg in die Rosenapotheke von Dr. H. Unger in die Lehre. Sodann konditionirte ich in Frankfurt, Dresden, Hamburg und Wiesbaden und bezog am 1. April 1900 die Universität zu München. Im November 1901 machte ich das pharmazeutische Staatsexamen ebendaselbst, im Juli 1902 das Verbandsexamen und am 4. März 1904 bestand ich das Examen rigorosum.